

光誘起電子移動による,かご型化合物の環開裂反応 と2,5-ジアリール-1,5-ヘキサジエン系のCope転位 反応の機構

著者	池田 浩
号	1160
発行年	1990
URL	http://hdl.handle.net/10097/25084

氏名・（本籍）	いけ だ ひろし 池 田 浩
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 1 1 6 0 号
学位授与年月日	平 成 2 年 3 月 28 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研 究 科 専 攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻
学位論文題目	光誘起電子移動による，かご型化合物の環開裂反応と2,5-ジアリール-1, 5-ヘキサジエン系の Cope 転位反応の機構
論文審査委員	(主査) 教 授 宮 仕 勉 教 授 櫻 井 英 樹 教 授 平 間 正 博 助 教 授 熊 谷 勉

論 文 目 次

序	緒論
第一章	ジアリール置換かご型化合物のテトラシアノエチレンとの電荷移動錯体光励起による環開裂反応
第二章	ジアリール置換かご型化合物の光増感電子移動による環開裂反応；Marcus の逆転領域における反応効率の考察
第三章	2,5-ジアリール-1, 5-ヘキサジエン系の熱及び光増感電子移動による Cope 転位反応の機構
第四章	一電子酸化剤を用いた2,5-ジアリール-1,5-ヘキサジエン類の電子移動反応

(化合物, Figure, Scheme の番号は各章で独立である)

論文内容要旨

序 緒 論

1950年代に始まった有機電子移動反応の研究は、1970年以降に、特に光誘起電子移動反応を中心に盛んになり膨大な量の反応例が蓄積される一方で、反応素過程の物理化学的な研究も進み、溶媒和の仕方、前向き、及び逆向きの電子移動反応速度、基質の構造や置換基効果などの因子が連続的に、しかも互いに関連しながら変化することが明らかになった。従って電子移動を経由する実際の化学反応にはそれらの変化が複合して発現されているわけで、それらを正しく評価して反応機構を理解するには、反応系をいかに設計するかが重要な問題となる。

ところで、1,4-ラジカルカチオンは、オレフィンの電子移動における二量化反応、あるいはその逆のシクロブタンの開環反応においてみられる反応性の中間体であり、これまで様々な研究が行われてはいるものの、未だ不明な点が多い。そこで本論では、1,4-ラジカルカチオンが関与する反応を次のように様々な角度から検討することにした。まず第一章では、高い歪構造に組み込まれた1,4-ラジカルカチオンの化学的挙動について知見を得るために、かご型化合物の電荷移動 (CT) 錯体光励起反応を検討した。次に第二章ではシクロブタンのラジカルカチオン経由の開環反応の効率と逆電子移動反応速度の関係の解明を行った。また第三章では、光増感電子移動で、1,4-ラジカルカチオンを経由する Cope 転位反応の機構について検討を行った。最後の第四章では、一電子酸化剤などを用いて Cope 転位反応を試み、電子移動反応の反応場の効果について検討した。

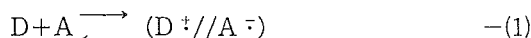
第一章 ジアリール置換かご型化合物のテトラシアノエチレンとの電荷移動錯体光励起による環開裂反応

キュバンに代表されるような分子内に大きな歪エネルギーを有する炭化水素系のかご型化合物の化学は、合成的見地及び歪んだ炭素-炭素結合の化学的挙動を知る立場から興味を集めてきた。とくに1,2-ジアリール置換したシクロブタン骨格は一電子移動により反応性の高い1,4-ラジカルカチオンを生成し、その歪構造により多様な反応性を示す事が知られているが、それを支配する本質的な因子は明らかになっていない。そこで本章では、高い歪構造に組み込まれた1,4-ラジカルカチオンの化学的挙動について知見を得るために、1とテトラシアノエチレン (TCNE) との電荷移動 (CT) 錯体光励起反応を検討した。その結果アルゴン雰囲気下では2を与える新規な付加反応が進行することがわかった。一方酸素雰囲気下では2の他にジケトン3の酸素と TCNE との付加体5が生成し、特に5の構造は2とあわせて X 線結晶構造解析によって決定した。注目されるのはその構造からわかるようにいずれの生成物もイオン対 ($6^+ \cdot TCNE^-$) を前駆体とすることであり、アミニウム塩による1の酸素化反応では6⁺からは3が、7⁺からは4が生成する結果と非常に対照的であった。このように CT 光励起反応が7⁺

に由来する生成物がなく $\underline{6}^+$ に由来する生成物のみであるということは、可能な二つのイオン対のうち ($\underline{6}^+ \text{TCNE}^-$) のみが生成していることを示唆している。本研究ではその原因を $\underline{8}$ にしめす TCNE と、 C_2 位についたアリール基との位置特異的な CT 相互作用によるものと推定した。

第二章 ジアリール置換かご型化合物の光増感電子移動による環開裂反応；Marcusの逆転領域における反応効率の考察

有機電子移動反応では中性の電子供与体(D)と電子受容体(A)を用いることが多く、電子移動でラジカルイオン対ができる反応はCS型 (charge separation型) の反応と呼ばれる ((1)式)。これに対しその逆反応はCR型 (charge recombination型) の反応と呼ばれる。CS型反応の電子移動速度 (k_{ret}) の自由エネルギー変化 (ΔG_{ret}) 依存性は既に1970年には調べられ、



ΔG_{ret} が減少するほど k_{ret} は単調増加し、やがて拡散律速速度になることが知られていた。これに対し CR 型反応の逆電子移動反応速度 (k_{bet}) の自由エネルギー変化 (ΔG_{bet}) 依存性は最近になってやっと研究されるようになり、 ΔG_{bet} が減少するに従い k_{bet} は単調増加するが、 ΔG_{bet} がある値よりも負になると k_{bet} は単調減少するような“Marcus の逆転領域”が存在することが明らかになった。このような特徴的な ΔG_{bet} 依存性を示す k_{bet} は、実際の化学反応効率に対してなんらかの影響を与えるはずであるが、現在のところそれについては全く研究されてはいない。そこで本章では、構造と電子的な次元が全く等しい4種のかご型化合物 $\underline{1}$ と、4種類の光増感剤 TECA (2,6,9,10-テトラシアノアントラセン)、TRCA (2,9,10-トリシアノアントラセン)、DCA (9,10-ジシアノアントラセン)、CA (9-シアノアントラセン)を用い、 $\underline{1}$ が $\underline{2}$ に開環する16通りの反応の量子収率 (Φ) の ΔG_{bet} 依存性を調べた。

まず一般に行われるように(2)式の様に定義した Φ を求め、この反応系における ΔG_{bet} に対し

$$\Phi = (\text{反応分子数}) / (\text{光増感剤が吸収した光子数}) \quad - (2)$$

てプロットしたのが Figure 1である。一見してわかるように、両者には相関は全くみられなかった。そこで本研究では、全体の反応の効率が、逆電子移動速度のみならず、反応を構成するいくつかの素過程において発現している置換基の効果や消光効率 (前向き電子移動反応の効率) によっても左右されていることを考慮し、上で求めた Φ を消光効率 (Q_e) と置換基定数 (F^x) とで算術的に割ることにより電子移動速度のみに影響される量子収率 ($\Phi_{\text{corr.}}$) が求まることを導き出した ((3)式)。

$$\Phi_{\text{corr.}} = \Phi / (C \times Q_e \times F^x) \quad - (3)$$

(C は定数)

実際に、実験的に求めた消光効率 (Q_e) と、 ΔG_{bet} が約1.9eV の値をとる時に k_{bet} が最大値をとるという仮定をして求めた置換基定数 (F^x) を用いて $\Phi_{\text{corr.}}$ を求め、再び ΔG_{bet} に対してプ

ロットしたのが Figure 2 である。その結果、Figure 1 では点在していた16個の点がほぼ一つの曲線を描いた。とくに注目されるのは ΔG_{bet} が -1.85eV より負になる領域で、 $\Phi_{\text{corr.}}$ が単調増加していることであり、これはちょうどこの領域が“Marcus の逆転領域”に対応していることから、 k_{bet} の低下が $\Phi_{\text{corr.}}$ の増加をもたらしていることが明らかになった。

ところで、この結果は視点を変えて、ある一基質に対する増感剤の効果として見てみると、逆転領域に入っているならば逆電子移動過程に関する限り、増感剤が還元電位の低い、いわゆる弱い電子受容体であるほど反応性は高いことを意味しているので、消光効率のみに注目して、効率化のためにとかく還元電位の高い、いわゆる強い電子受容体を使いがちであったこれまでの傾向に対する警鐘とも言えよう。以上、この研究では、逆転領域を含む k_{bet} の大きな変化が実際の化学反応の効率に大きな影響を与えており、効率化のためには k_{fet} のみならず k_{bet} も考慮しなければならないことを明らかにした。

第三章 2,5-ジアリール-1,5-ヘキサジエン系の熱及び光増感電子移動による Cope 転位反応の機構

Cope 転位反応は合成への利用度も高いこともあってその反応機構は実験と理論の両方の立場から精力的に研究されており、本章で扱うような直鎖型1,5-ヘキサジエンの熱 Cope 転位反応の多くは chair 型の遷移状態をとることが知られているが、未だ不明な点も多い。一方、カチオンラジカルを経由する Cope 転位反応も近年特に注目されるようになり、当研究室の昆野は $\underline{1a}$, $\underline{c-d_4}$ を用いて光増感電子移動による縮退 Cope 転位反応を見出し、 $\underline{3a}$ の酸素化反応の結果から閉環が chair 型で起きることを示唆した。しかし、 $\underline{2}$ と $\underline{3}$ の関係や、それらの熱反応と電子移動反応における立体化学の相違、置換基効果、溶媒効果、そしてビシクロ [2.2.0] ヘキサン類との関係などは検討されていない。

そこでこれらを明らかにする目的で、 $\underline{1}-\underline{3}$ までの計28種の2,5-ジアリール-1,5-ヘキサジエン類とビシクロ [2.2.0] ヘキサン類を合成し、熱反応と光増感電子移動反応を検討した。

その結果まず、 $\underline{1}-\underline{d_4}$ の熱縮退 Cope 転位反応では2次同位体効果が観測されたが、電子移動縮退 Cope 転位反応では同位体効果はみられなかった。また、酸素化反応では $\underline{5}$ が得られることからシクロヘキサ-1,4-ジイルラジカルカチオンが中間体として存在していることが明らかとなった。さらに副生する $\underline{7}$ の生成比からはアリール基の電子供与性が低いほど、スチレンのラジカルカチオン部と中性スチレンの電荷移動相互作用に基づく閉環速度が遅いことが明らかとなった。

次に、 $\underline{2}$ と $\underline{3}$ の熱反応を行った結果、dl- $\underline{2}$ 、及び EE- $\underline{3}$ は ZZ- $\underline{3}$ を、meso- $\underline{3}$ は EZ- $\underline{3}$ をそれぞれ定量的に与えることから、Cope 転位反応は dl 系と meso 系の二つに大別され、chair 型の遷移状態をとることがわかった。

一方、電子移動反応ではアリール基の種類により反応性に顕著な差がみられた。まず、ビス(p-メトキシフェニル)体(a)では、熱反応と同様に dl 系と meso 系の二つに大別される chair 型

の電子移動 Cope 転位反応が見い出された。しかし、その平衡比は熱反応と全く異なるものであった。ビス(p-メチルフェニル)体(b)とジフェニル体(c)では驚くべき事に熱反応では有り得ないビシクロ [2.2.0] ヘキサン誘導体, BH-4 の生成が見られた。即ち, d1 系のジエンは tBH-4 と, meso 系のジエンは cBH-4 と平衡になることが明らかとなり, boat 型ラジカルカチオン中間体が比較的高濃度で存在することが示唆された。また, 立体化学の検討から, boat 型ラジカルカチオン中間体は, ジエンのラジカルカチオンから boat 型の閉環で生じたり, 逆にジエンのラジカルカチオンを与える様な Cope 転位の直接の中間体ではなく, chair 型ラジカルカチオンと BH-4 のラジカルカチオンの相互変換を仲立ちする中間体であることが明らかとなった。尚, 電子移動 Cope 転位反応と熱 Cope 転位反応とで平衡比が異なる原因や, 電子移動反応で BH-4 を含む平衡が形成される原因としては, 1) 熱 Cope 転位とは異なり, 電子移動 Cope 転位が, “energy down-hill” の反応であること, 2) ジエン 2, 3 から生ずる最安定ラジカルカチオンと BH-4 から生ずるそれとが全く同一であること, の 2 点が挙げられる。最後に, 最も電子供与性の低いビス(p-クロロフェニル)体(d)について検討したところ, Cope 転位や BH-4 の生成と共にジエン 3 の Z-E 異性化が観測され, 反応は逆電子移動によって生じた三重項状態を経て起きているものと推定した。

次に電子移動 Cope 転位反応における中間体について知見を得るために酸素化反応を行った。その結果 d1 系では tPO-6 が, meso 系では endo-, 及び exo-cPO-6 が生成することから, Cope 転位反応の閉環過程は chair 型をとっており, また最安定中間体として d1 系では aaC-8 が, meso 系では aeC-8 が存在していることが示唆された。またこれら中間体を与える相対速度には置換基や構造の違いによる大きな差が見られ, Cope 転位反応の平衡比や BH-4 の生成比に影響を与えるものと考えられた。

第四章 一電子酸化剤を用いた2,5-ジアリール-1,5—ヘキサジエン類の電子移動反応

(本章の化合物番号は第三章と同じである)

本章では, 電子移動反応による Cope 転位反応における反応場の効果を検討するために(1)一電子酸化剤, セリウム塩を用いた 1 の酸化反応, (2)一電子酸化剤, アミニウム塩を用いた 1 の酸化反応, (3)電子衝撃法を用いたジエン類, 1, 2, 3 及びビシクロヘキサン, 4 の気相中の一電子酸化反応, を検討した。

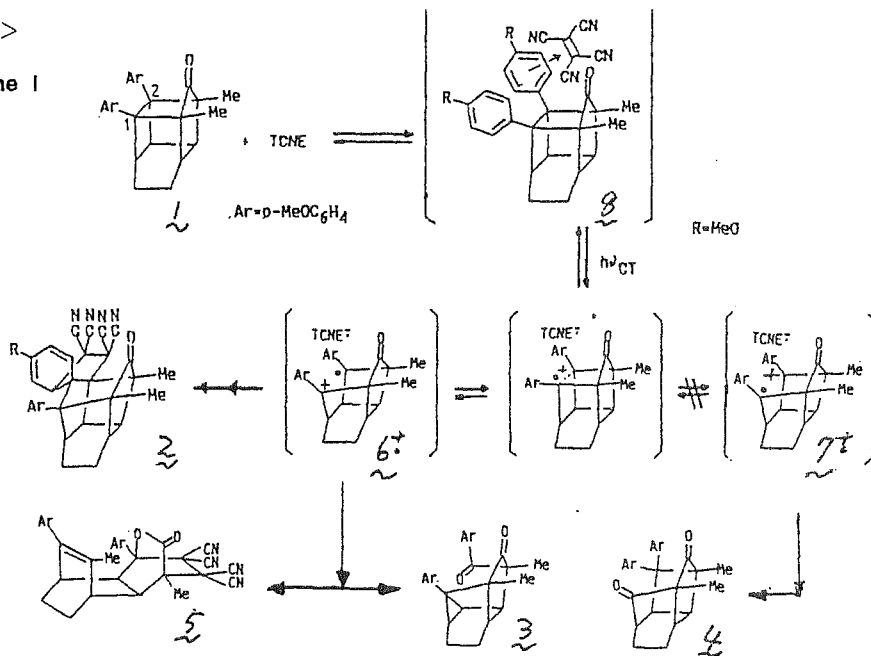
まず, セリウム塩を用いた 1 の酸化反応では, 光増感反応に比べ効率は落ちながらも酸素化反応が起きたが, 1-d₄ の縮退 Cope 転位反応は全く起こらず光増感反応との結果とは対照的であった。酸素下の反応で 5 が生成することから, シクロヘキサ-1,4-ジイルラジカルカチオンが生成していることは確実であるので, Cope 転位反応が起きないのはシクロヘキサ-1,4-ジイルラジカルカチオンからの開環過程に原因があることがわかる。光増感反応では効率のよい逆電子移動が起き得るのに対し, セリウム塩の反応では起き得ないことが, 酸化剤のサイクリックボルタモグラムから明らかなので, 光増感反応でみられた電子移動による Cope 転位反応での

開環はシクロヘキサ-1,4-ジイルラジカルカチオンで起きるのではなく、DCA⁺からの逆電子移動反応で生じたシクロヘキサ-1,4-ジイルで起きていることが示唆された。

次にアミニウム塩による 9 の一電子移動反応では、光増感反応やセリウム塩による反応とは全く対照的に2種のシクロペンテン誘導体 9, 10 が連鎖機構で生成することが明らかとなった。アミニウム塩に含まれる微量の酸の触媒反応の可能性は、実際の酸存在下の反応ではこれらは生成しないことから否定され、アミニウム塩及び基質の置換基効果、テトラメトキシベンゼンによる反応阻害実験から電子移動反応機構が示唆された。酸素雰囲気下でも窒素雰囲気下と全く同様に反応が進み、これまでのアミニウム塩の反応で提案されてきた“Free radical ion”機構では説明できないこと、そして極性溶媒であるニトロメタン中では、11 が生成すること、の二点から、9, 10, 11 を与える反応は Scheme 1 に示すようなプロトン移動を含む“Complex”機構で進行する初めての例であることを明らかにした。

最後に電子衝撃法による、2b, 3b, 及び 4b の一電子酸化反応を検討したところ、いずれも基準ピークは 2b の β' 型解裂に由来する m/e が172のフラグメントピークであることがわかった。特に中性状態では熱力学的に最も安定な 3b までもが 2b と同じ形式で分解することから、気相中に於て 3b から 2b への Cope 転位がラジカルカチオン状態で起きていることが明らかとなった。

<第一章>



＜第二章＞

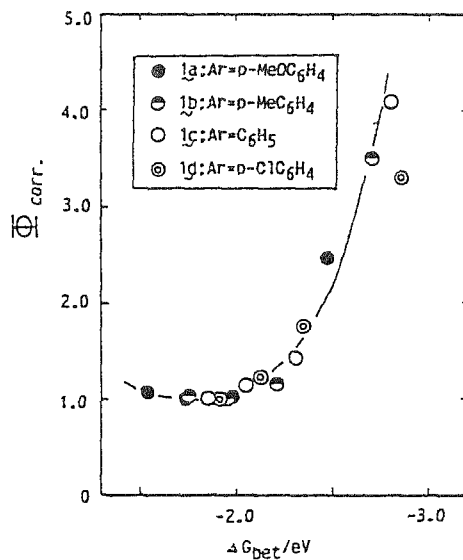
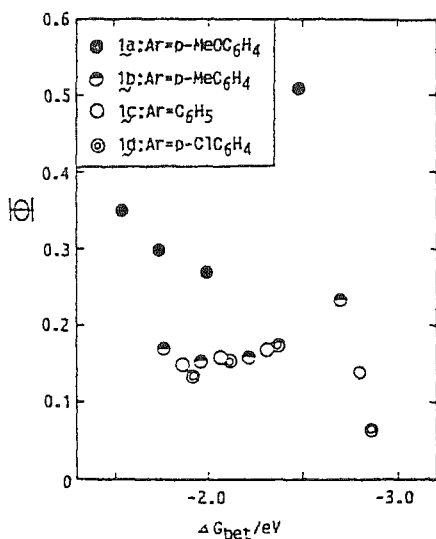
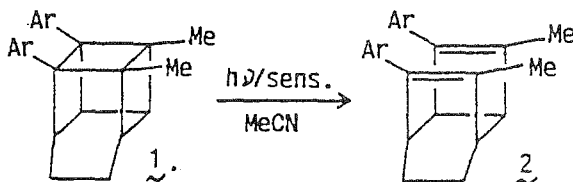
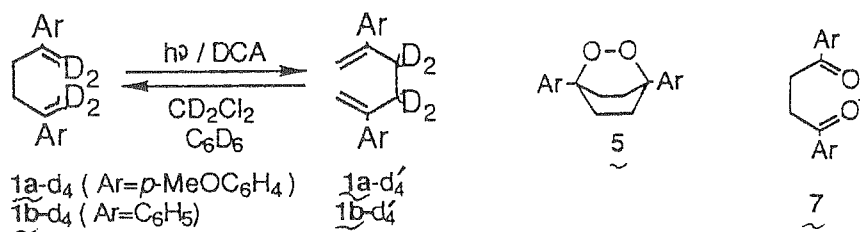


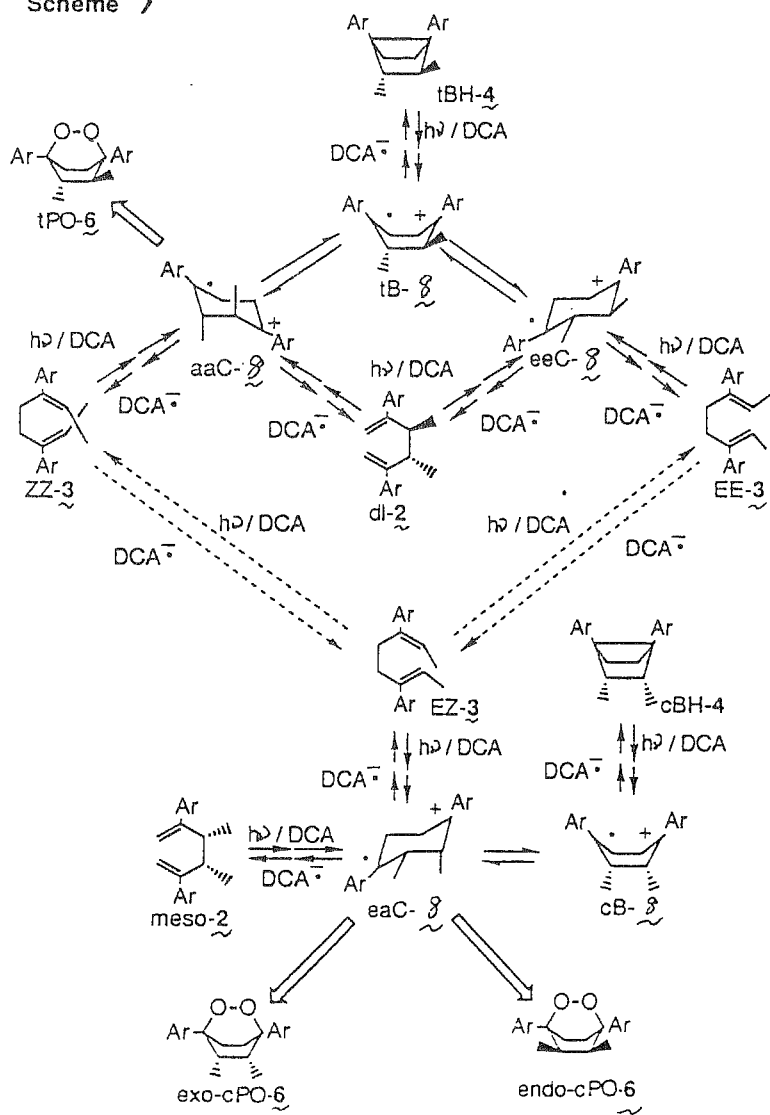
Figure 1 Correlation between quantum efficiencies and free energy changes in back electron transfer reaction.

Figure 2 Correlation between corrected quantum efficiencies and free energy changes in back electron transfer reaction.

< 第三章 >

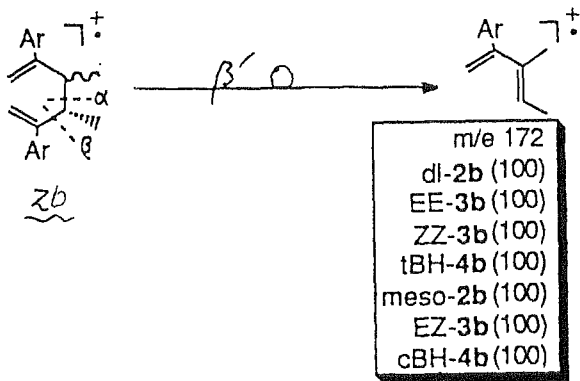
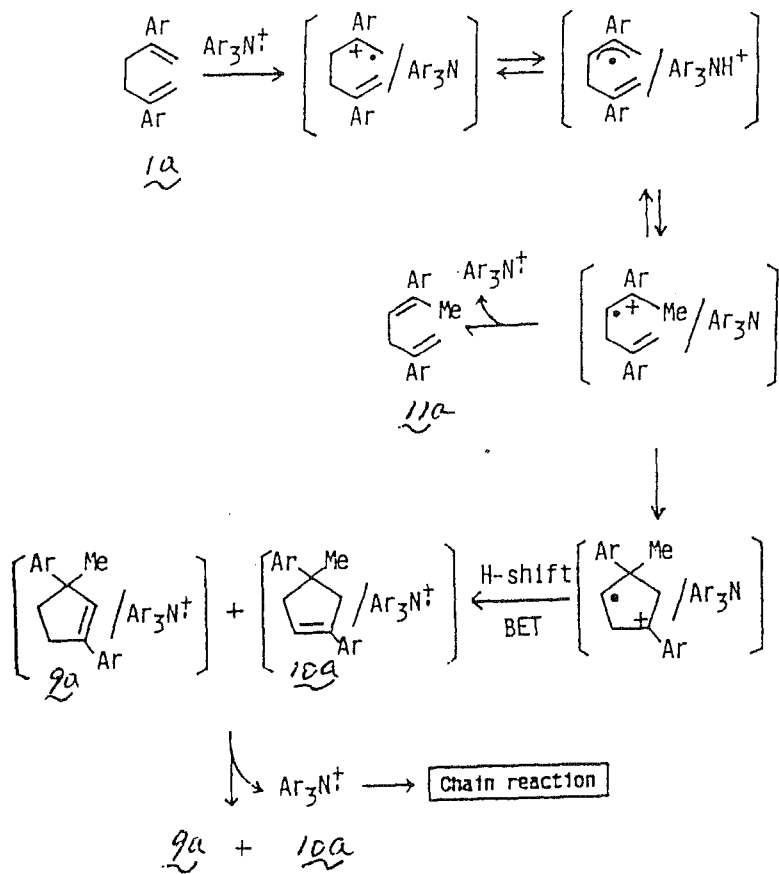


Scheme 1



＜第四章＞

Scheme 1



論文審査の結果の要旨

光増感電子移動反応や電荷移動錯体の光励起反応で生ずるイオンラジカルは、特異な反応と高い反応の選択性から有機化学における新規な反応活性種として注目されている。中でもオレフィンの電子移動における二量化反応，シクロブタンラジカルカチオン開環反応の中間体と考えられる1,4-ラジカルカチオンは種々な電子移動に関与する興味ある反応活性種である。本論文は1,4-ラジカルカチオンの関与する反応を様々な角度から詳細に検討したものである。第一章では高い歪構造に組み込まれた1,4-カチオンラジカル of 化学的挙動を調べる目的で，シクロブタン環を有するビスホモキュバン系化合物の電荷移動錯体光励起反応を検討している。テトラシアノエチレンを電子受容体とする電荷移動錯体を脱気下および酸素雰囲気下に光励起し，その生成物の詳細な分析から電子受容体の位置特異的な相互作用が安定な1,4-ラジカルカチオンの生成に極めて重要な事を明らかにした。第二章では高い選択性と反応効率を持つカゴ型化合物の光電子移動開環反応を利用して，いわゆる Marcus 逆転領域の存在を反応効率の観点から詳細に検討している。酸化電位が異なり同一骨格を持つ電子供与体であるカゴ型化合物と還元電位が異なり同一骨格を持つ電子受容体との組合せで反応効率を詳細に検討し，理論式の変換を利用した逆電子移動効率の検討から，逆転領域では消光効率よりもむしろ逆電子移動の遅い弱い電子受容体を増感剤として用いる方が反応効率の向上に重要である事を実験・理論の両面から解明した。第三章では2, 5-ジアリール-1, 5-ヘキサジエン誘導体のシクロヘキサン-1,4-カチオンラジカル中間体を経由する二段階 Cope 転位反応の機構を詳細に研究している。この目的のため立体化学の明確な30種以上にわたる2,5-ジアリール-1,5-ヘキサジエン誘導体と関連するビスクロ [2.2.0] ヘキサジエン誘導体を合成し，9, 10-ジシアノアントラセン光増感下に脱気下および酸素雰囲気下での Cope 転位および酸素下反応の立体化学と反応の効率を置換基・溶媒効果の観点から検討した。その結果，カチオンラジカル経由の Cope 転位は本質的にはイス型中間体を経由する事を明確にすると共に，従来存在しないと考えられていた舟型中間体もエネルギー曲面上に安定に存在する実験的証拠としてビスクロ [2.2.0] ヘキサジエンを生成する Cope 転位研究の歴史上初めての反応例を見出した。第四章では第三章との比較の目的で一電子酸化剤を用いる Cope 転位反応，および気相系におけるラジカルカチオン経由の Cope 転位反応を検討している。

池田 浩の周到かつ詳細な計画と実績によって得られたこれらの結果は光誘起電子移動反応機構の解明の観点から極めて注目される成果であり，この分野の化学に大きく貢献した。

従って池田 浩提出の論文は博士論文として適当であり，本人が自立して研究活動を行なうに必要な高度の能力と学識を有する事を示している。よって池田 浩提出の論文は理学博士の学位論文とし合格と認める。